

(2) EP

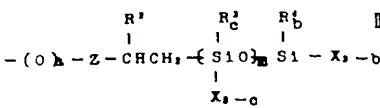
(54) ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

- (11) 57-182350 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-68038 (22) 6.5.1981
 (71) KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOSHIKUMI HIROSE(2)
 (51) Int. Cl. C08L71 00, C08K 54, C09J 16 C09D3 82, C09K3 10

PURPOSE: To provide a one-component type compsn. consisting of a specified polymer, an amino group-substd. silane compd. and a curing catalyst, having excellent storage stability for a long period in a sealed state and curing rapidly to form a rubbery substance with excellent adhesiveness upon exposure to moisture.

CONSTITUTION: The titled compsn. is prepared by adding 0.01~20pts.wt. amino group-substd. silane compd. [e.g. H₂NCH₂CH₂Si(OCH₃)₃] and 0.01~10pts.wt. curing catalyst (e.g. tin octylate) to 100pts.wt. polyether polymer having a chemically linked repeating unit of formula I in the main chain (wherein R' is 1~4C divalent alkylene) and a hydrolyzable silicone functional group of formula II at the terminal (wherein Z is -R-, -ROR-, etc.; R is 1~20C divalent hydrocarbon group; R² is substd. or unsubstd. 1~20C univalent organic group; R³ is R¹ or organosiloxy; R⁴ is 1~20C satd. or unsatd. univalent hydrocarbon group; X is halogen, alkoxy group, etc.; a is 0.1; b and c are 0~2; m is 0~18).

- R' - o -



(54) BOILING WATER-RESISTANT PAINT COMPOSITION

- (11) 57-182352 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-68644 (22) 7.5.1981
 (71) NIPPON YUSHI K.K. (72) ATSUSHI HIKITA(1)
 (51) Int. Cl. C08L79 08, C09D3 78, C08L27/12

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent hardness, adhesability, flexibility, rubbing properties and resistance to chemicals and boiling water, consisting of a polyamide-imide resin and a fluorocarbon resin.

CONSTITUTION: 10~200pts.wt. fluorocarbon resin such as tetrafluoroethylene resin is blended with 100pts.wt. polyamide-imide resin. The mixture is dissolved and dispersed in a polar solvent such as dimethylformamide to obtain a boiling water-resistant paint compsn. This compsn. is coated on a metallic substrate and baked at 250~400°C for 15~40min to obtain a cured film.

(54) MOLDING COMPOSITION FOR FRP

- (11) 57-182354 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-66180 (22) 2.5.1981
 (71) NIPPON PAINT K.K. (72) KATSUO MIKI(1)
 (51) Int. Cl. C08L101/00, C08J5/24

PURPOSE: To provide the titled compsn. which can give FRP articles having excellent surface smoothness and capable of forming a coating film on the surfaces thereof without causing bubbling or forming pinholes, consisting of a resin component having a specified composition, a reinforcing material, powdered paint, a filler and a catalyst.

CONSTITUTION: 15~60wt% resin component such as an unsaturated polyester resin, 15~60wt% reinforcing material having a diameter of 2~30μ and a length of β~50mm such as glass fiber, 0.3~20wt% powdered paint such as powdered epoxy resin paint, 15~60wt% filler such as CaCO₃ and 0.01~5wt% catalyst such as t-butyl perbenzoate are mixed together to obtain a mixture which is then molded into a sheet, a bulky material or a rod to obtain a molding compsn. for FRP. This compsn. is charged in a mold having a required shape and coated with a parting agent, and compression-molded at a pressure of 3~200kg/cm² and at 120~180°C for 2~20min to obtain an FRP article capable of forming a coating film on the surface thereof without causing bubbling or forming pinholes.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-182350

⑮ Int. Cl.³
C 08 L 71/00
C 08 K 5/54
C 09 J 3/16
// C 09 D 3/82
C 09 K 3/10

識別記号

厅内整理番号
6516-4J
7342-4J
7102-4J
6779-4J
6526-4H

⑯ 公開 昭和57年(1982)11月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 室温硬化性組成物

⑬ 特 願 昭56-68038
⑭ 出 願 昭56(1981)5月6日

⑬ 発明者 広瀬俊文
神戸市垂水区舞子台6丁目6番
5-21
⑬ 発明者 高瀬純治

神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96

-1三青荘

⑬ 発明者 謙山克彦
神戸市北区筑紫ヶ丘4-8-7
⑬ 出願人 鎌淵化学工業株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4
号
⑬ 代理人 弁理士 浅野真一

明細書

1. 発明の名称

室温硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有し主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 100重量部
- (b) アミノ基置換シラン系化合物 0.01~2.0重量部
- (c) 硬化触媒 0.01~1.0重量部
- 配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物。
2. 架橋可能な加水分解性シリコン官能基が、アルコキシリル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. ポリエーテルが本質的にポリオキシプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
4. アミノ基置換シラン系化合物が、アミノ基置換アルコキシランまたはその誘導体化合

物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、室温硬化性組成物に係り、特に密封下では長期間安定であり湿気にさらすことにより急速に硬化してゴム状物質に変換する1液型変成シリコン系ゴム組成物に関する。とりわけ、種々の被着体に対しすぐれた接着性を有する1液型室温硬化性変成シリコンゴム組成物を提供するものである。

従来、室温硬化性組成物としては、2液型と1液型が知られているが、2液型は使用時に主剤と硬化剤とを所定の割合で混合して用いる必要があり、このようを煩雑な混合操作を必要としない1液型は作業性の上で大きな利点を有している。

この種の1液型室温硬化性ゴムとしては、従来、シリコン系、ウレタン系、ポリサルファイド系、更に変成シリコン系が知られている。シリコン1液は一般に硬化が速く、耐候性に優れているという特長を有しているが、石材を汚れているといいう特長を有しているが、石材を汚

特開昭57-182350(2)

層又は超高層の建造物のように厳密な施工管理のもとに作業が行なわれる場合を除いてしばしば煩雑な作業としてこれを省略することが多く、とりわけ一般家庭用途に使用される場合は、プライマー処理をして種々の被着体の上に強固に接着することが要求されている。

本発明は、变成シリコーン1液の従来のかかる欠点を解決し、種々の被着体の上にプライマーなしでも強固な接着力を有する变成シリコーン1液室温硬化性組成物を提供するものである。

すなわち本発明は、

(a) 末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 100重量部

(b) アミノ基置換シラン系化合物 0.01~2.0重量部

(c) 硬化触媒 0.01~1.0重量部

を配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物に関する。

染する、表面塗装性が悪い、静電気によるホコリの付着がある、カビが発生しやすい、高価であるという欠点を有している。又、ウレタン1液は安価ではあるが一般に硬化が遅く、表面にベドノキが長期間残る、貯蔵安定性に劣る、耐候性、耐熱性、接着性に難がある、黄変する、発泡するという欠点を有している。又、ポリサルファトイド1液は過酸化鉛、過酸化カルシウム、過酸化バリウム等の過酸化物を添加する必要があり、毒性、貯蔵安定性、耐熱性、動的耐候性に難がある。又、長期保存後に使用した場合は硬化不良を起す場合がある。

一方、变成シリコーン1液は貯蔵安定性、防カビ性等に優れておりシリコン1液のように石材汚染性もなく、ウレタン1液のように表面タックが残ることもない。しかしながら特に末端がアルコキシランタイプの变成シリコーン1液の場合、被着体に対する接着力が充分でなく、多くの場合プライマー処理を施す必要があつた。周知のようにプライマー処理を施すことは中高

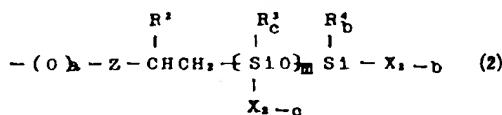
本発明で使用する末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体とは、

主鎖が本質的に、式



(式中、 R^1 は炭素数が1~4である2価のアルキレン基)

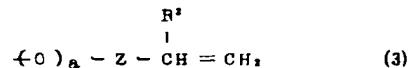
で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、かつ末端官能基が、式



(式中、 Z は $-R-$ 、 $-ROR-$ 、 $-ROC-$ 、 $-R-C-$ 、
 O
 $||$
 $-RNHC-$ 、及び $-C-$ (式中、 R は同種又は異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、 R^2 は水素又は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、 R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はオルガノシリ

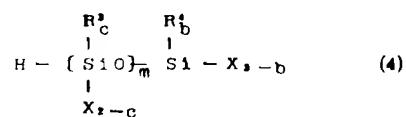
キシ基、 R^4 は炭素数1~20の飽和又は不飽和の1価の炭化水素基、 a は0又は1の整数、 b は0、1又は2の整数、 m は0、1又は2の整数、 x はハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシロキシ基、アミノ基、アミノオキシ基、オキシム基、アミド基から選ばれる基又は原子)で示される重合体をさす。

これらの重合体は、たとえば末端に式



(式中、 Z 、 R^2 、 a は前記に同じ)

を有するポリエーテルに、式



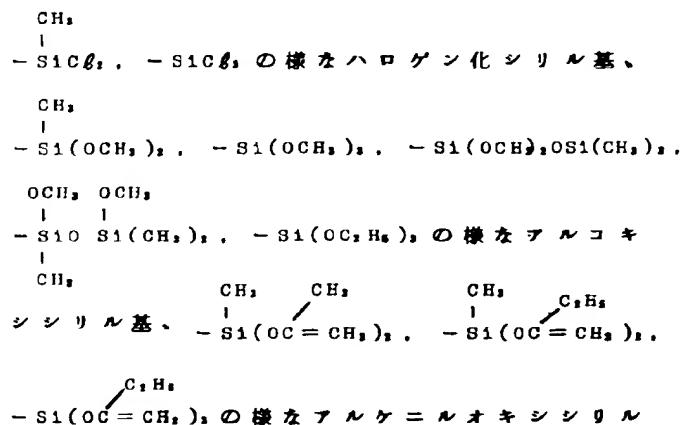
(式中 R^2 、 R^3 、 b 、 c 、 m 、 X は前記に同じ)で示される化合物を塩化白金酸のようを公知のヒドロシリル化触媒を用いて室温ないし200℃で反応させることにより容易に得ることが出

来る。

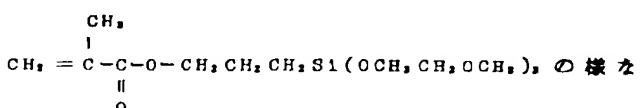
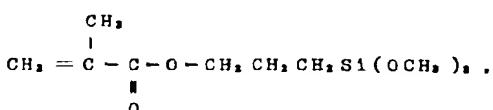
式 $-R^1-O-$ (1) で示される化学的に結合された繰返し単位には、例えば $-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-O-$,

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH-CH_2-O- \end{array}$, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OCH_2-O- \end{array}$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ を
などが具体的に挙げられる。これらは単独及び混
合の形で用いられるが、特にポリオキシプロピ
レンがよい。

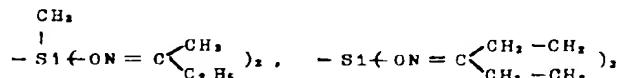
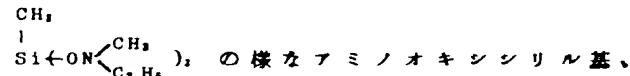
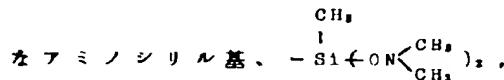
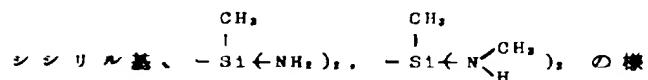
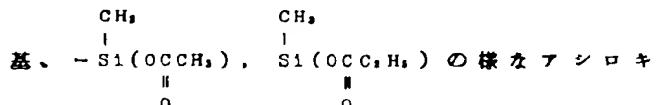
末端の加水分解性シリコーン官能基を具体的
に例示すると、



合物を具体的に例示すると、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$,
 $(CH_3)_2N$, $SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_2$,
等のアミノ基置換アルコキシラン及び、上記ア
ミノ基置換アルコキシランと $\begin{array}{c} CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2 \\ | \\ (OCH_3)_2 \end{array}$ の様なエボ
キシラン化合物との反応物又は、



メタクリルオキシラン化合物との反応物が挙
げられる。アミノ基置換アルコキシランとエ
ボキシラン化合物又は、アクリロイルシラン
化合物との反応は、アミノ基置換アルコキシ
ラン 1 モルに対し、当該シラン化合物を 0.2 ~



できる。

本発明に用いるアミノ基置換アルコキシラン
又はアミノ基置換アルコキシラン誘導体化

5 モルを混合し室温ないし 180°C の範囲で 1
~ 8 時間攪拌することによつて容易に得ること
ができる。

上記アミノ基置換アルコキシラン又は、ア
ミノ基置換アルコキシラン誘導体化合物は、
末端に架橋可能な加水分解性シリコーン官能基
を有するポリエーテル重合体 100 重量部に対
し 0.01 ~ 2.0 重量部使用されるのが好ましい。
0.01 重量部末端では期待される接着性が発現
しにくいし、2.0 重量部をとると硬化後のゴ
ム物性に悪影響を与えるからである。

本発明では硬化触媒が、前記ポリエーテル重
合体に対し 0.01 ~ 1.0 重量部使用されるが、
使用される硬化触媒を具体的に例示すると、オ
クチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジ
オクチルスズマレート、ジブチルスズジオク
トエート、ジブチルスズオキサイド、ジオクチ
ルスズオキサイドの様なスズ化合物、テトラブ
トキシチタン、テトライソプロピルオキシチタ
ン、の様なチタン酸エステル化合物、アミン等

が用いられる。

本発明によれば、変成シリコーン系1液組成物の接着性は著しく向上し、ガラス、石材、金属はもとより、プラスチック、木材に対しても強い接着強度を有する室温硬化性組成物が得られる。

本発明の組成物は更に種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、例えは炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、シリカ、珪藻アルミ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック等が使用される。可塑剤としては、例えはジオクチルフルテート、ブチルベンジルフルテート、塩素化バラフィン、エポキシ化大豆油、その他通常のものが用いられる。添加剤としては、水添ヒマシ油、有機ペントナイト等のタレ防止剤、着色剤、老化防止剤等が用いられる。

このようにして得られた組成物は、実質的に水分の存在しない状態で調製した後、密封下に貯蔵される。貯蔵期間中は硬化は進行せず、こ

れを容器から取り出し大気に曝すことにより、すみやかに表面より硬化が進行するので建造物、自動車、船舶、土木工事等の弹性シーリング材として有用であり、更に注型ゴム、型取り用材料、塗料、接着剤としても使用できる。

以下本発明を実施例で具体的に述べる。

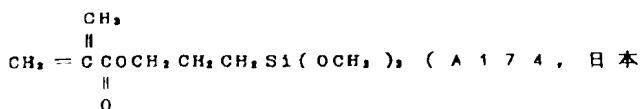
比較例1



全末端の80%に $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8200のオキシプロピレン重合体100重量部、炭酸カルシウム140重量部、DOP 30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤ステレン化フェノール1重量部、ジブチルスズジラウレート1重量部を実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。

比較例2～4

比較例1の組成に更に、 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \\ | \\ (\text{OCH}_2)_2 \end{array}$ (A1120, 日本ユニカー) 1重量部、又は



ユニカー) 24.8gを投入し、120℃で3.5時間N₂気流下で搅拌し反応物を得た。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからアクリロイル基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確認めた。

実施例1～4

比較例1の組成に更にH₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂Si(OCH₂)₂ (A1120, 日本ユニカー) 0.5重量部又はH₂NCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂)₂ (A1100, 日本ユニカー) 0.5重量部又は参考例1で得られた生成物1重量部又は参考例2で得られた生成物1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。これらの組成物は密封下では長期間安定であり、湿気にさらすことにより直ちに硬化を開始して良好なゴム弹性体に変化した。実施例1～4及び比較例1～4で得た各室温硬化性組成物の特性値

$\text{CH}_2 = \text{C COCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2)_2$ (A1120, 日本ユニカー) 1重量部、又はHSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂)₂ 1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し、室温硬化性組成物を得た。

参考例1

N₂置換した200mlのナスフラスコにNH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂Si(OCH₂)₂ (A1120, 日本ユニカー) 22.2g及び $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \\ | \\ (\text{OCH}_2)_2 \end{array}$ (A1187日本ユニカー) 23.6gを投入し、130℃で3時間N₂気流下で搅拌し反応を行なつた。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからエポキシ基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確かめた。

参考例2

N₂置換した200mlのナスフラスコにNH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂Si(OCH₂)₂ (A1120, 日本ユニカー) 22.2g及び

特開昭57-182350(5)

を表-1に示す。

表 1

		実施例(本発明)				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
接着付与成分	A1120	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	A1100	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	A1120/A187 反応物	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	A1120/A174 反応物	-	-	-	1.0	-	-	-	-
	A187	-	-	-	-	-	1.0	-	-
	A174	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	A189	-	-	-	-	-	-	-	1.0

被着体	引張接着強度 (kg/cm)	7.5	7.2	7.2	7.6	4.0	4.5	5.2	2.7
		C.F.	C.P.	C.F.	C.P.	A.F.	A.P.	A.P.	A.P.
II	"	8.6	7.6	7.9	8.1	2.0	2.8	2.3	4.5
	"	C.F.	C.P.	C.F.	C.P.	A.F.	A.P.	A.P.	A.P.
III	"	8.8	7.2	8.0	7.2	2.5	2.6	2.4	2.7
	"	C.F.	C.P.	C.F.	C.P.	A.F.	A.P.	A.P.	A.P.

被着体 I : ガラス

" II : 阳極酸化アルミ

" III : アクリル焼付塗装板

引張接着強度 (kg/cm) : JIS 5758 を準じて日型試験体を作成し、23℃ 60

% 溫度で 14 日間養生した後、更に 30℃ で 14 日間養生したのち、50mm/min の速度で引張試験を行なつた。

接着状態: C.F. 硬化物自身が破壊した状態(根集破壊)

A.P. 被着体と硬化物の接着面で剥離が生じた状態(接着破壊)

特許出願人 錦源化学工業株式会社

代理人 弁理士 浅野 真一